

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049097

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
B32B 15/08
B32B 27/36
C08J 5/00
C08J 5/18
C08K 5/524
D01F 6/62
D04H 1/54

(21)Application number : 11-226310

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 10.08.1999

(72)Inventor : OBUCHI SEIJI
AIHARA HISASHI
WATANABE TAKAYUKI
KITAHARA YASUHIRO

(54) ALIPHATIC POLYESTER RESIN COMPOSITION AND MOLDING FORM**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve thermal stability, moldability and storage stability (resistance to moist heat) without deterioration during mold processing by containing an aliphatic polyester and a phosphite organic compound having a specified retention rate of molecular weight.

SOLUTION: This aliphatic polyester resin composition is obtained by compounding 0.005-5 pts.wt. of a phosphite organic compound to 100 pts.wt. of an aliphatic polyester in which a retention rate of molecular weight after heating fusion at 230° C for 5 min is 90-100% per the molecular weight before the heating fusion. After this aliphatic polyester resin composition is molded in forms of a film, a sheet or a filament, the film or the sheet having 10-60% of crystallinity and 100-2000 μm thickness or the filament having of an average diameter of 10-1000 μm is obtained by being longated 1.5- to 15-fold in at least uniaxial direction. Preferably, the weight-average molecular weight of the aliphatic polyester is about 10,000 to 1,000,000 and the melting point of the phosphite organic compound is not higher than 300° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49097

(P2001-49097A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマート* (参考)
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	4 F 0 7 1
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08	1 0 4 Z 4 F 1 0 0
27/36		27/36	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 L 0 3 5
5/18	C F D	5/18	C F D 4 L 0 4 7

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-226310

(22) 出願日 平成11年8月10日 (1999.8.10)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 大淵 省二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 相原 久

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 渡辺 孝行

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪族ポリエステル樹脂組成物及び成形体

(57) 【要約】

【解決手段】 脂肪族ポリエステルを主成分とする樹脂組成物であって、230℃で5分加熱熔融後の分子量保持率が、加熱熔融前の分子量に対し、90～100%であることを特徴とする熱安定性に優れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【効果】 本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、加熱熔融時の熱安定性に優れ、種々の成形加工時の樹脂劣化が実質上なく、安定で成形加工性に優れた、樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族ポリエステルを主成分とする樹脂組成物であって、230℃で5分加熱溶解後の分子量保持率が、加熱溶解前の分子量に対し、90～100%であることを特徴とする熱安定性に優れた脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】 脂肪族ポリエステル樹脂組成物が、脂肪族ポリエステル100重量部とホスファイト系有機化合物0.005～5重量部を混合してなるものである請求項1に記載に記載した樹脂組成物。

【請求項 3】 ホスファイト系有機化合物が、フェノール系ホスファイト化合物である請求項1又は2に記載した樹脂組成物。

【請求項 4】 脂肪族ポリエステルが、乳酸系樹脂である、請求項1乃至3の何れかに記載した樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項1乃至4の何れかに記載した樹脂組成物を含んでなる成形体。

【請求項 6】 請求項1乃至4の何れかに記載した樹脂組成物を含んでなり、少なくとも一軸方向に1.5～15倍延伸され、かつ、結晶化度が10～60%である成形体

【請求項 7】 請求項1乃至4の何れかに記載した樹脂組成物を含んでなる、平均厚み10～2000μmであるフィルム又はシート。

【請求項 8】 請求項1乃至4の何れかに記載した樹脂組成物を含んでなり、少なくとも一軸方向に1.5～15倍延伸され、かつ、結晶化度が10～60%である、平均厚み10～2000μmであるフィルム又はシート。

【請求項 9】 請求項7又は8に記載したフィルム又はシートと紙との積層体。

【請求項 10】 請求項7又は8に記載したフィルム又はシートとアルミ箔との積層体。

【請求項 11】 請求項1乃至4の何れかに記載した樹脂組成物を含んでなる、平均直径10～1000μmのフィラメント。

【請求項 12】 請求項1乃至4の何れかに記載した樹脂組成物を含んでなり、少なくとも一軸方向に1.5～15倍延伸され、かつ、結晶化度が10～60%である、平均直径10～1000μmのフィラメント。

【請求項 13】 請求項11又は12に記載したフィラメントからなる繊維。

【請求項 14】 請求項11又は12に記載したフィラメントからなる不織布。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、脂肪族ポリエステル樹脂組成物に関する。詳しくは、自然環境下で分解性を有し、優れた柔軟性と耐熱性、更には密着性に優れた脂肪族ポリエステル樹脂成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、プラスチックの廃棄物問題がクローズアップされている。包装材料のようなプラスチック廃棄物は、使用者が使い終わった後、廃棄され、焼却処理されるか、又は埋め立て等により処分されていた。しかし、このようなプラスチック廃棄物は焼却処理した場合、燃焼熱が高く、焼却炉の耐久性の問題や、ポリ塩化ビニルのようなものでは有害なガスを発生し、公害問題を引き起こしていた。さらに、埋め立てた場合には、プラスチック成形物がそのまま分解せずに、原形のままゴミとして半永久的に残り、自然環境への影響が問題となっていた。このような状況の中、自然環境下で微生物により完全に消費され、自然的副産物である炭酸ガスや水に分解する種々の生分解性プラスチックが発明されている。例えば、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、などが挙げられ、特に各分野への用途開発が急速に進められている。

【0003】 しかしながら、脂肪族ポリエステルは種々の成形加工に適用できるものの、ポリプロピレンやポリエチレン、芳香族ポリエステル等と比べ成形加工時の熱安定性に劣り、以下に示すような種々の問題点がある。例えば、特にフィルム、不織布、繊維、紙やアルミとの積層体等の成形方法のように、比較的高温で成形するような成形方法では、熔融成形時に分子量が低下し、成形機内での樹脂の熔融粘度が変化する。その結果、
① 得られる成形物の寸法精度が低下したり、
② 外観変化を引き起こし商品価値を低下させたり、
③ 糸切れや膜切れが発生したり、あるいは、長時間生産が安定にできない、等の問題がある。また、例えば、射出成形や押出し成形時において、スプルやランナー、フィルムの耳等を再利用したり繰り返し使用する際に、熱履歴の程度によって分子量が低下し、その結果、
④ 熔融粘度が変化するため成形条件を設定し直したり、
⑤ 場合によっては成形条件幅が狭くなり安定に成形できなくなったり、
⑥ 得られた成形物の強度が低下したりする場合がある。

【0004】 このような問題に対し、加熱溶解時の安定性を改善する目的で、一般的に良く知られている方法としては熱安定剤を添加する方法があり、この方法を脂肪族ポリエステルに応用した方法が既に開示されている。例えば、ポリ乳酸に熱安定剤を少なくとも0.05%添加させる方法が特開平9-110967号公報に開示されている。この場合の熱安定剤は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、あるいは、ポリオレフィン樹脂などに一般的に用いられる化合物と同様で、ヒンダートフェノール系化合物、ヒンダートアミン系化合物、アリールアミン系化合物、ホスファイト系化合物、チオエス

テル系化合物が例示されている。

【0005】しかしながら、該公報には、これら熱安定剤に関し通常の公知技術から容易に推測される効果が記載しているに過ぎなく、実施例や発明の効果が不明確である。本発明者等は、該公報の実施例で用いられている熱安定剤を使用しその効果を調査したが、満足ゆく熱安定性向上結果は得られないばかりか、更には、得られた成形物の保存安定性（耐湿熱性）が、熱安定剤を添加することによって逆に悪くなることが判った。

【0006】このように、従来の技術では本発明者等が望むような加熱溶融時の熱安定性に優れ安定に成形加工できる組成物はなく、さらには、通常の温度（0～60℃）／湿度（30～90％RH、RHは、相対湿度を意味する。）に保存しても脂肪酸ポリエステル本来の保存安定性を維持する樹脂組成物はないのが実情であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の解決課題は、脂肪酸ポリエステル樹脂と熱安定剤との樹脂組成物に関し、該組成物を成形加工する際に、成形加工中に実質上劣化することなく、安定な成形性と高い生産性を有する樹脂組成物であって、更には得られた成形物の保存安定性（耐湿熱性）が脂肪酸ポリエステル樹脂と同等以上に維持する脂肪酸ポリエステル樹脂組成物を提供することを課題とした。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意検討をおこなった結果、脂肪酸ポリエステル樹脂にある特定の化合物を添加することによって、成形加工中の樹脂劣化を抑制し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本出願に係る発明は、以下の〔1〕～〔14〕に記載した事項により特定される。

【0010】〔1〕 脂肪酸ポリエステルを主成分とする樹脂組成物であって、230℃で5分加熱溶融後の分子量保持率が、加熱溶融前の分子量に対し、90～100％であることを特徴とする熱安定性に優れた脂肪酸ポリエステル樹脂組成物。

【0011】〔2〕 脂肪酸ポリエステル樹脂組成物が、脂肪酸ポリエステル100重量部とホスファイト系有機化合物0.005～5重量部を混合してなるものである〔1〕に記載した樹脂組成物。

【0012】〔3〕 ホスファイト系有機化合物が、フェノール系ホスファイト化合物である〔1〕又は〔2〕に記載した樹脂組成物。

【0013】〔4〕 脂肪酸ポリエステルが、乳酸系樹脂である、〔1〕乃至〔3〕の何れかに記載した樹脂組成物。

【0014】〔5〕 〔1〕乃至〔4〕の何れかに記載した樹脂組成物を含んでなる成形体。

【0015】〔6〕 〔1〕乃至〔4〕の何れかに記載

した樹脂組成物を含んでなり、少なくとも一軸方向に1.5～15倍延伸され、かつ、結晶化度が10～60％である成形体

【0016】〔7〕 〔1〕乃至〔4〕の何れかに記載した樹脂組成物を含んでなる、平均厚み10～2000μmであるフィルム又はシート。

【0017】〔8〕 〔1〕乃至〔4〕の何れかに記載した樹脂組成物を含んでなり、少なくとも一軸方向に1.5～15倍延伸され、かつ、結晶化度が10～60％である、平均厚み10～2000μmであるフィルム又はシート。

【0018】〔9〕 〔7〕又は〔8〕に記載したフィルム又はシートと紙との積層体。

【0019】〔10〕 〔7〕又は〔8〕に記載したフィルム又はシートとアルミ箔との積層体。

【0020】〔11〕 〔1〕乃至〔4〕の何れかに記載した樹脂組成物を含んでなる、平均直径10～1000μmのフィラメント。

【0021】〔12〕 〔1〕乃至〔4〕の何れかに記載した樹脂組成物を含んでなり、少なくとも一軸方向に1.5～15倍延伸され、かつ、結晶化度が10～60％である、平均直径10～1000μmのフィラメント。

【0022】〔13〕 〔11〕又は〔12〕に記載したフィラメントからなる繊維。

【0023】〔14〕 〔11〕又は〔12〕に記載したフィラメントからなる不織布。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0025】〔脂肪酸ポリエステル〕本発明で示す脂肪酸ポリエステルとは、脂肪酸ヒドロキシカルボン酸、脂肪酸多価アルコール、脂肪酸多塩基酸、からなる郡より選択された一種又は二種以上のモノマーを主成分とするホモポリマーやコポリマー、及びこれらの混合物である。コポリマーは、ランダムコポリマー、ブロックコポリマーのいずれも良く、何ら制限はない。又、例えば、一部多価イソシアネートや、セルロース、硝酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロイド、ビスコースレーヨン、再生セルロース、セロハン、キュブラ、銅アンモニアレーヨン、キュプロファン、ペンベルグ、ヘミセルロール、デンプン、アクロベクチン、デキストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キチン、キトサン、アラビアガム、グァーガム、ローカストビーンガム、アカシアガム等、及びこれらの混合物、及びこれらの誘導体多官能多糖類の架橋剤や結合剤があっても良い。

【0026】〔乳酸系樹脂〕本発明で示す乳酸系樹脂とは、モノマー換算で少なくとも乳酸成分を50重量％以上含むホモポリマー、コポリマー、及び他の脂肪酸ポ

リエステルや可塑剤との混合物を示す。コポリマーは、上記に記載したようないずれのコポリマー形態でも良く、又、一部上記に示したような架橋剤や結合剤があっても良く、何ら制限はない。

【0027】〔脂肪族ヒドロキシカルボン酸〕本発明で示す脂肪族ヒドロキシカルボン酸は、特に制限はないが、例えば、グリコール酸、(D, L, DL) 乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられる。

【0028】〔脂肪族多価アルコール〕本発明で示す脂肪族多価アルコールとしては、特に制限はないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0029】〔脂肪族多塩基酸〕本発明で示す脂肪族多塩基酸としては、特に制限はないが、例えば、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等、及びこれらの無水物が挙げられる。これらは、酸無水物との混合物であってもよい。

【0030】〔脂肪族ポリエステル〕本発明に用いる脂肪族ポリエステルの製造方法として、例えば、ポリ乳酸の例で見られる乳酸を直接脱水縮合する方法、これら各乳酸の環状2量体であるラクチドを開環重合する方法等が挙げられる。開環重合は、高級アルコール、ヒドロキシカルボン酸等の水酸基を有する化合物の存在下で行ってもよく、何れの方法によって製造されたものでもよい。乳酸一他ヒドロキシカルボン酸コポリマーの製造方法として、上記各乳酸と上記ヒドロキシカルボン酸を脱水縮合する方法、上記各乳酸の環状2量体であるラクチドと上記ヒドロキシカルボン酸の環状体を開環共重合する方法等が挙げられる。何れの方法によって製造されたものでもよい。

【0031】〔脂肪族ポリエステルの分子量〕脂肪族ポリエステルの分子量(ここで、『分子量』は、『重量平均分子量(Mw)』を意味する。以下同様。)は、フィルムの加工性、得られるフィルムの強度及び分解性に影響を及ぼす。分子量が低いと得られるフィルムの強度が低下し、使用する際に張力で破断することがある。また、分解速度が速くなる。逆に分子量が高いと加工性が低下し、フィルム製膜が困難となる。かかる点を考慮すると、本発明に使用する乳酸系ポリマーの分子量は、約1万〜約100万程度の範囲が好ましい。さらに好ましい範囲は10万〜30万である。

【0032】〔ホスファイト系有機化合物〕本発明で示すホスファイト系有機化合物は、その融点が300℃以下、より好ましくは250℃以下の化合物、あるいは液状の化合物である。ホスファイト系有機化合物としては、例えば、旭電化工業(株)製のアデカスタブ PEP-4C、PEP-8、PEP-8W、PEP-11C、PEP-24G、PEP-36、PEP-36Z、HP-10、2112、260、522A、329K、117B、1500、C、135A、3010、TPP、日本チバガイギー(株)製のイルガフォス P-E PQFF、PHOSPHITO 168、共同薬品

(株)製のスミライザー P-16等が挙げられる。特に、フェノール系ホスファイト化合物が加熱時の熱安定性を向上する効果が有るばかりでなく、得られた成形物を通常の条件に保存した場合の保存安定性に優れ好ましい。この様な、フェノール系ホスファイト化合物としては、アデカスタブ PEP-4C、PEP-24G、PEP-36、HP-10、2112、260、522A、329K、117B、1500、C、135A、3010、TPP、が挙げられる。これらは、一種又は二種以上の混合物でもよく、何ら制限はない。

【0033】〔ホスファイト系有機化合物の添加量〕本発明で示すホスファイト系有機化合物の添加量としては、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対して0.005〜5重量%である。好ましくは、0.01〜3重量部、より好ましくは0.05〜1重量部、更に好ましくは、0.1〜0.5重量部である。0.005重量部より少ないと熱安定剤の効果が発現しなくなり、逆に5重量部より多いと、加熱熔融時の粘度が極端に低くなり成形し難くなったり、成形物の強度が低下したり、保存安定性が低下したり、経済的に不利になる場合があるので好ましくない。

【0034】〔添加剤〕本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物には、用途に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、アンチブロッキング剤、滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、有機充填剤、無機充填剤、着色防止剤、顔料等の他の添加剤を添加してもよい。

【0035】〔可塑剤〕本発明では、脂肪族ポリエステルの更に軟質化するために可塑剤を添加しても良い。本発明で使用する可塑剤としては、例えば、脂肪族多価カルボン酸エステル、脂肪族多価アルコールエステル、オキシ酸エステル、等が挙げられる。特に、トリアセチン、アセチルトリブチルクエン酸、ジブチルセバケート、トリエチレングリコールジアセテート、グリセリンエステル類が、更に好ましくはグリセリンエステル類が、脂肪族ポリエステルとの相溶性に優れ好適に用いることができる。これらは、一種又は二種以上の混合物でもよく、何ら制限はない。

【0036】〔脂肪族ポリエステル樹脂組成物の製造方法〕本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の製造方法

について説明する。脂肪族ポリエステル、熱安定剤、場合によっては可塑剤や他の添加剤を、高速攪拌機又は低速攪拌機などを用いて均一に混合した後、十分な混練能力を有する一軸あるいは多軸の押出機を用いて熔融混練する方法等を採用することができる。本発明に係る樹脂組成物の形状は、通常、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

【0037】〔脂肪族ポリエステル樹脂組成物の用途〕
本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、本出願前に公知・公用であった医療用途、食料品包装用途や汎用10に使用されている樹脂の代替物として好適に使用することができる。

【0038】〔本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物の成形加工法〕本発明で示す樹脂組成物は、通常の成形法、例えばインフレーション法、異形押出し成形、押出しTダイ成形法、紡糸成形法、射出成形法、紙やアルミとのラミネーション成形法、発泡成形法、圧縮成形法、等により、フィルム、シート、中空管、（モノ、マルチ）フィラメント、積層体、発泡体、容器、等の成形体に成形加工することができる。

【0039】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物よりなる成形体は、フィルムの場合には、ショッピングバッグ、ゴミ袋、コンポストバッグ、食品・菓子包装フィルム、食品包装用ラップフィルム、化粧品・香粧品用ラップフィルム、医薬品用ラップフィルム、生薬用ラップフィルム、肩こりや捻挫等に適用される外科用貼付薬用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、農薬品用ラップフィルム、温室用フィルム、肥料用袋、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フロッピーディスク包装用フィルム、製版用フィルム、30 粘着テープ、防水シート、土嚢用袋、土建・建築用フィルムなど、食品、電子、医療、薬品、化粧品等の各種包装用フィルム、農業用フィルム、等の広範囲における資材として好適に使用し得る。厚みは用途に応じて適宜替え得るが、通常、5～1000 μ mの範囲である。本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物の成形加工法は特に制限されないが、具体的には、射出成形、押出成形、インフレーション成形、押出中空成形、発泡成形、カレンダー成形、ブロー成形、バルーン成形、紡糸等が好ましく、中でも、インフレーション成形、ブロー成40 形、押出中空成形、発泡成形、紡糸が特に好ましい。また、該脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、適当な成形加工法により、例えば、ボールペン・シャープペン・鉛筆等の筆記用具の部材、ステーションナリーの部材、ゴルフ用ティー、始球式用発煙ゴルフボール用部材、経口医薬品用カプセル、肛門・腔用座薬用担体、皮膚・粘膜用張付剤用担体、農薬用カプセル、肥料用カプセル、種苗用カプセル、コンポスト、釣り糸用糸巻き、釣り用浮き、漁業用擬餌、ルアー、漁業用ブイ、狩猟用デコイ、狩猟用散弾カプセル、食器等のキャンプ用品、釘、杭、結束

材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材、ブロック等としても好適に使用することができる。

【0040】本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、適当な成形加工法により、例えば、弁当箱、食器、コンビニエンスストアで販売されるような弁当や惣菜の容器、箸、割り箸、フォーク、スプーン、串、つまようじ、カップラーメンのカップ、飲料の自動販売機で使用されるようなカップ、鮮魚、精肉、青果、豆腐、惣菜等の食料品用の容器やトレイ、鮮魚市場で使用されるようなタバコ、牛乳・ヨーグルト・乳酸菌飲料等の乳製品用のボトル、炭酸飲料・清涼飲料等のソフトドリンク用のボトル、ビール・ウイスキー等の酒類ドリンク用のボトル、シャンプーや液状石鹸用のポンプ付き又はポンプなしのボトル、歯磨き粉用チューブ、化粧品容器、洗剤容器、漂白剤容器、保冷箱、植木鉢、浄水器カートリッジのケーシング、人工腎臓や人工肝臓等のケーシング、注射筒の部材、テレビやステレオ等の家庭電化製品の輸送時に使用するための緩衝材、コンピューター・プリンター・時計等の精密機械の輸送時に使用するための緩衝材、ガラス・陶磁器等の窯業製品の輸送時に使用するための緩衝材としても好適に使用することができる。

【0041】〔フィルムやシートの製造、製膜〕本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、ブロー成形、発泡成形、押出成形等の熔融した重合体の強度を要する加工に適している。例えば、押出成形によるシートの場合に、熔融されたシートの垂れ下がりやネックインによるシート巾の減少が少ないという特徴がある。

【0042】① 製造技術

本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むフィルムやシートは、公知・公用の押出法、共押出法、カレンダー法、ホットプレス法、溶媒キャスト法、インフレーション法、バルーン法、テンター法等の技術により製造できる。製造に供する脂肪族ポリエステル樹脂組成物の熱的特性、分子構造、結晶性等を考慮して製造条件を設定する。

【0043】② 添加剤

添加剤（酸化防止剤、熱安定剤、紫外線安定剤、滑剤、充填剤、付着防止剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、滑り防止剤、顔料等）、押出条件、延伸条件等を目的に応じて、適宜、選択することにより、所望の物性、ガスバリア性、光学特性、透過光波長スペクトル、遮光性、耐油性等の特性を有する、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むフィルムやシートを製造することができる。

【0044】③ 工程設計

製造工程においては、一軸延伸倍率、二軸延伸倍率、延伸段数、熱処理温度、熱処理温度の変化速度、冷却ローラーの数、冷却ローラーの配置形式、冷却ローラーへの巻き付け形式、冷却ローラー温度、冷却ローラー表面の鏡面仕上度等の条件を目的に応じて、適宜、設定するこ50

とができる。

【0045】④ 品質管理の方法論

製造工程において、放射線、電磁波、光、超音波等を用いた、公知・公用の計測光学的方法を採用することにより、製品の厚さのデータを検出し、該データを製造工程にフィードバックすることにより、製品の厚さのパラツキを、手動により又は自動制御により品質管理をすることができる。放射線を用いた計測光学的方法としては、例えば、透過型（吸収型）又は散乱型のアルファ線厚さ計、ベータ線厚さ計、ガンマ線厚さ計を用いる方法が包含され、線源としては、公知・公用の放射性同位元素が用いられる。

【0046】⑤ 後処理工程及び仕上工程の方法論

後処理工程又は仕上工程においては、ウェルディング、ヒートシール、ミシン目付与、プライマー塗布、粘着剤塗布、薬剤塗布、パーカラライジング、蒸着、スパッタリング、CVD、コーティング、エッチング、噴き付け、染色、塗装、静電塗装、エアブラッシング、ラミネート、サンドイッチ、エンボス賦与、立体模様賦与、型押し、波付け、印刷、転写、サンディング、サンドブラスト、シャーリング、パンチング、打ち抜き、ハニカム構造化、段ボール構造化、積層体形成等の後処理や仕上の加工を行なうこともできる。後処理工程又は仕上工程には、目的に応じ、カレンダー法、押出法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、凸版法、凹版法、ドクターブレード法、浸漬法、スプレー法、エアブラシ法、静電塗装法等の公知・公用の方法を採用することができる。本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むフィルム又はシートは、紙や他の重合体等の他の材質のシートと、ラミネートや貼り合わせ等により、多層構造の積層体とすることもできる。

【0047】⑥ 押出法又は共押出法の方法論

押出法又は共押出法において、Tダイ、インフレーションダイ（円形ダイ）、フラットダイ、フィードブロック／シングルマニホールドダイやいくつかのフィードブロックを組み合わせたシングルマニホールドダイ等の公知・公用のダイを用いることができる。共押出法においては、性質の異なる複数の該重合体及び／又は他種重合体を用いて、多層フィルムを製造することができる。インフレーション法又はバルーン法を採用すると、二軸同時延伸ができるために、低伸び率・高弾性率・高強靱性を有する丈夫な製品を、高い生産性で、相対的に安価に製造することができ、かつ、形状が袋状（シームレス状）であるため、スーパーマーケット用持ち帰りバッグ、冷凍食品や精肉等の低温の食品パックに結露する水が周囲を濡らすことを防ぐための袋、コンポストバッグ等の袋やバッグの生産に好適である。共押出法と組み合わせることにより、性質の異なる複数の本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物及び／又は他種重合体を用いて多層フィルムを、高い生産性で製造することができる。イ

ンフレーション法又はバルーン法と共押出法と組み合わせることもできる。本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むフィルム又はシートは、目的に応じて工程条件を設定することにより、ロール状、テープ状、カットシート状、板状、袋状（シームレス状）に製造することができる。

【0048】⑦ 二次的加工

本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むフィルム又はシートは、ポリヒドロキシカルボン酸単独の場合には満足することが困難な特性を発現することができる。例えば、ポリヒドロキシカルボン酸単独の場合には、ドローダウン性が大きいために、加工温度、成形サイクル等の成形加工条件の選択の幅が相対的に狭い。対照的に、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物の場合には、ドローダウン性が小さいために、加工温度、成形サイクル等の成形加工条件の選択の幅が相対的に広い。それゆえ、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むフィルム又はシートは、延伸加工、ブロー加工、真空成形等の二次的、三次的又は高次的な形状を賦与する、いわゆる二次加工にも好適な材料である。

【0049】⑧ 用途の具体例

本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むフィルム又はシートは、ショッピングバッグ、ゴミ袋、コンポストバッグ、セメント袋、肥料袋、食品・菓子包装用フィルム、食品用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、温室用フィルム、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フロッピーディスク包装用フィルム、フェンス、海洋用・河川用・湖沼用オイルフェンス、粘着テープ、テープ、結束材、防水シート、かさ、テント、土嚢用袋、セメント袋、肥料用袋等として好適に使用することができる。また、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン等の無機物を含む重合体を押し出して作成したフィルムを、さらに延伸加工することにより、通気性を持った多孔性フィルムを得ることもでき、オムツカバーや特殊な包装材料等に使用することができる。

【0050】[シームレスパイプの製造] 円形ダイによる押し出しにより、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むシームレスパイプを製造することができる。共押出法と組み合わせることにより、性質の異なる複数の本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物及び／又は他種重合体を用いて、多層シームレスパイプを製造することもできる。

【0051】[角材・丸材の製造] ダイによる押し出しにより、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含む角材や丸材を製造することができる。共押出法と組み合わせることにより、性質の異なる複数の本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物及び／又は他種重合体を用いて、多層構造断面を有する角材や丸材を製造することもできる。このような共押出法との組み合わせによ

り、例えば、金太郎飴、鳴門巻、伊達巻のような、特定の断面層構造と断面輪郭を有する角材や丸材を製造することもできる。

【0052】[発泡体]

① 「発泡体」なる語の概念

既に述べたように、本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「発泡体」なる語の概念には、樹脂の内部に多くの空隙（気泡、ボイド、マイクロボイド、キャビティーを含む）が存在する、見かけ密度の小さい、樹脂の連続相中に、空隙相（空隙は連続のものも、独立のものも含む）が混在した、二相構造又は多相構造を有する樹脂構造体を包含し、例えば、細胞構造を有する高分子、発泡高分子、膨張高分子、高分子発泡体、高分子フォーム等の構造体と認識されるもの一般をも包含し、軟質のものも硬質のものも包含する。

【0053】② 発泡体の製造

本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含む発泡体は、公知・公用の方法により製造することができる。例えば、「MARUZEN高分子大辞典-Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Kroschwitz編、三田達監訳、丸善、東京、1994年)」・811～815頁に記載されている発泡剤や発泡技術を好適に用いることができる。また、いわゆるオゾン層保護のためのフロン規制に関するモントリオール議定書の規制に従い、適宜、環境規制基準をクリアした新規の又は公知・公用の発泡剤や発泡技術を好適に用いることができる。発泡体の空隙（気泡、ボイド、マイクロボイド、キャビティーを含む）の、連続性、独立性、大きさ、形状、分布、大きさの均一性等の特性は、目的に応じ、適宜、発泡条件を設定することにより制御することができる。

【0054】③ 発泡剤

発泡剤には、不活性ガス、分解すると不活性ガスを発生する化学的発泡剤、炭素数3～5である炭化水素又は塩素化炭化水素、フルオロカーボン類、フロン類、水、窒素、LPG、LNG、低沸点有機液体、炭酸ガス、不活性ガス等を包含する。化学的発泡剤の例としては、炭酸水素ナトリウム、ジニトロソペンタメチレンテトラミ
ン、スルホニルヒドラジド、アゾジカルボンアミド、p-
ートルエンスルホニルセミカルバジド、5-フェニルテ
トラゾール、ジイソプロピルヒドラゾジカルボキシラ
ゼ、5-フェニル-3, 6-ジヒドロ-1, 3, 4-オ
キサジアジン-2-オン、水酸化ホウ素ナトリウム等が
挙げられる。物理的発泡剤の例としては、n-ペンタ
ン、2, 2-ジメチルプロパン、1-ペンテン等のペン
タン類、n-ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチ
ルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、シクロヘキサン
等のヘキサン類、n-ヘプタン、2, 2-ジメチルペン
タン、2, 4-ジメチルペンタン、3-エチルペンタ
ン、1-ヘプテン等のヘプタン類、トルエン、トリクロ
ロメタン、テトラクロロメタン、トリクロロフルオロメ
タン、メタノール、2-プロパノール、イソプロピルエ
ーテル、メチルエチルケトン等が挙げられる。フルオロ
カーボン類の例としては、CFC-11、CFC-1
2、CFC-113、CFC-114等のCFCシリーズ
のフロンが挙げられる。

ン、1-ヘプテン等のヘプタン類、トルエン、トリクロ
ロメタン、テトラクロロメタン、トリクロロフルオロメ
タン、メタノール、2-プロパノール、イソプロピルエ
ーテル、メチルエチルケトン等が挙げられる。フルオロ
カーボン類の例としては、CFC-11、CFC-1
2、CFC-113、CFC-114等のCFCシリーズ
のフロンが挙げられる。

【0055】④ 汎用用途

本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含む発泡
体は、例えば、弁当箱、食器、コンビニエンスストアで
販売されるような弁当や惣菜の容器、カップラーメンの
カップ、飲料の自動販売機で使用されるようなカップ、
鮮魚・精肉・青果・豆腐・惣菜等の食料品用の容器やト
レイ、鮮魚市場で使用されるようなトロバコ、牛乳、ヨ
ーグルト・乳酸菌飲料等の乳製品用の容器、炭酸飲料・
清涼飲料等の容器、ビール・ウィスキー等の酒類ドリン
ク用の容器、化粧品容器、洗剤容器、漂白剤容器、保冷
箱、植木鉢、テープ、テレビやステレオ等の家庭電化製
品の輸送時に使用するための緩衝材、コンピューター・
プリンター・時計等の精密機械の輸送時に使用するた
めの緩衝材、カメラ・眼鏡・顕微鏡・望遠鏡等の光学機
械の輸送時に使用するための緩衝材、ガラス・陶磁器等
の窯業製品の輸送時に使用するための緩衝材、遮光材、断
熱材、防音材としても好適に使用することができる。

【0056】⑤ 医療用途及び衛生用途

本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含む発泡
体は、医療用又は衛生用に好適に用いることができる。
例えば、包帯、皮膚・粘膜用貼付剤用担体、三角巾、絆
創膏、タオル、使い捨てタオル、使い捨て濡れタオル、
おしぼり、雑巾、ティッシュ、清浄用・消毒用ぬれテ
ィッシュ、あかちゃんのおしりふき用ぬれティッシュ
ー、使い捨ておむつ、生理用・おりもの用ナプキン、生
理用タンポン、手術用・出産用血液吸収用タンポン、衛
生用カバーストック材、滅菌バッグ等に好適に用いるこ
とができる。これら医療用又は衛生用の製品は、加熱や
蒸気による滅菌、エチレンオキシドガスによる滅菌、
過酸化水素水やオゾンによる滅菌、紫外線や電磁波の照
射による滅菌、ガンマ線等の放射線の照射による滅菌、
エタノールや塩化ベンザルコニウム等の殺菌剤等を用い
た公知・公用の方法により滅菌、殺菌又は消毒のうえ、
無菌包装をすることができる。また、HEPAフィルタ
ーにより超清浄空気を層流で供給できるクリーンベンチ
やクリーンルームの中に、工程を設置することにより、
無菌状態及び／又はエンドトキシン・フリーの状態で製
品を製造、包装することもできる。

【0057】⑥ 一般産業用途及びレクリエーション用途

本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含む発泡
体は、農業、漁業、林業、工業、建設土木業、運輸交通
業を包含する一般産業用途及びレジャー、スポーツを包

含するレクリエーション用途に好適に用いることができる。例えば、農業用寒冷紗、オイル吸収材、軟弱地盤補強材、人工皮革、フロッピーディスクの裏地、土嚢用袋、断熱材、防音材、クッション材、ベッド、椅子等の家具用クッション材、床用クッション材、包装材、結束材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材等として好適に用いることができる。

【0058】〔紡糸〕

① 「糸」なる語の概念

既に述べたように、本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「糸」なる語の概念は、繊維便覧・加工編（繊維学会編、丸善、東京、1969年）・393～421頁に記載されている「原糸」の概念をも包含し、例えば、モノフィラメント、マルチフィラメント、ステープルファイバー（スフ）、トウ、ハイバルクスフ、ハイバルクトウ、紡績糸、混紡糸、加工糸、仮撚糸、異形断面糸、中空糸、コンジュゲート糸、POY（部分配向糸）、DTY（延伸加工糸）、POY-DTY、スライバー等をも包含する。

【0059】② 糸の製造（紡糸、製糸）

本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、熔融紡糸及び乾式紡糸に好適な材料である。本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、製糸条件、紡績条件、編織条件、後処理条件、染色条件、加工条件を、目的に応じて、適宜設定することにより、所望の、太さ、断面形状、繊度（テックス、デニール、番手等）、より、引っ張り強さ及び伸び率、結束強さ、耐熱性、捲縮度、吸水性、吸油性、嵩高さ、腰の強さ、風合い等の物性や特性を有する糸やテキスタイルに加工することができる。

【0060】③ 異形断面糸・多層構造糸・中空糸等の製造

本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、目的に応じて、適宜、紡糸口金を設計することにより、木綿の有するルーメン構造に類似した中空構造を有する繊維、羊毛の有するキューティクル／コルテックス／メデュラ同軸3層構造に類似したコア・シェル構造を有する繊維、羊毛の有するバイラテラル構造に類似したコンジュゲート構造を有する繊維、絹の有する三角形断面構造に代表されるような異形又は多角形の断面を有する繊維にも好適に紡糸することができる。多層の口金（ノズル、オリフィス）で紡糸することにより、性質の異なる複数の本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物及び／又は他種重合体を用いて、多層構造断面を有する糸を製造することもできる。このような共紡糸により、例えば、金太郎飴、鳴門巻、伊達巻、バウム・クーヘン等のような、特定の断面層構造と断面輪郭を有する糸を製造することもできる。

【0061】中空の口金（ノズル、オリフィス）で紡糸することにより、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含む中空糸を製造することができる。共紡糸と

組み合わせることにより、性質の異なる複数の本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物及び／又は他種重合体を用いて、多層中空糸を製造することもできる。例えば、空隙に顔料を充填した中空糸を水に濡れても透けないテキスタイルに応用したり、空隙に液晶を充填した中空糸を温度により色調が変化するテキスタイルに応用したり、空隙にセラミックスやカーボンブラックを充填した中空糸を遠赤外線吸収性の吸熱テキスタイルに応用したり、空隙に鉛を充填した中空糸を水に沈む漁網に応用したりすることもできる。

【0062】④ 工程設計

製糸工程においては、紡糸口金の形状・様式、延伸倍率、延伸段数、熱処理温度、熱処理温度の変化速度、捲縮賦与、油剤処理等の条件を目的に応じて、適宜、設定することができる。

【0063】⑤ 製品

エクセース（登録商標、東レ）を構成する繊維又はそれより細い繊維に匹敵するような極微細繊維から、ファスナー用工織の太さに匹敵するような超太手繊維又はそれより太い繊維まで、所望の繊度を有する本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むフィラメントを好適に製造することができる。

【0064】〔テキスタイルの製造〕

① 「テキスタイル」なる語の概念

既に述べたように、本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「テキスタイル」なる語の概念には、織布、編物、不織布、紐や縄を含む組物、綿状ハイバルクスフ、スライバー、多孔質スポンジ、フェルト、紙、網等の繊維構造体と認識されるもの一般を包含する。

【0065】② 織物の製造

公知・公用の織機やシャトルレス織機（ウォータージェットルーム、エアジェットルーム）を用いることにより、フィラメント糸織物、紡績糸織物、ストレッチ織物、産業資材織物を製造することができる。

【0066】③ 編物・組物・網物等の製造

公知・公用の編機を用いて、メリヤス、横編、丸編、縦編、トリコット、丸編靴下、シームレス靴下、トリコット靴下、レース、組物、網物を製造することができる。

【0067】④ スフ（ステープルファイバー）の製造

本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むスフは、他の天然繊維、合成繊維及び／又は半合成繊維のスフと任意の混合比、任意のステープルダイアグラムで混紡することもできる。本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むスフは、紙の原材料、複合材料用充填材、複合材料用ウイスキー（ねこひげ）、FRP充填用繊維としても好適に使用することができる。

【0068】⑤ 不織布の製造

本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含む不織布は、公知・公用の方法により製造することができる。本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含む不織

布の製造には、例えば、「MARUZEN高分子大辞典—Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (Kroschwitz編、三田 達監訳、丸善、東京、1994年)」・906～910頁に記載されている製造法を好適に採用することができる。本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含む不織布の製造には、例えば、乾式カード法、熱接着法、エアアレイ法、湿式法、スパンボンド法、メルトブロー法、ミクロファイバー法、流水交絡法、ニードルパンチ法、積層法、ステッチボンド法、抄紙法等を好適に採用することができる。本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含む不織布は、シンサレート（登録商標、スリーエム）やアイザック（登録商標、帝人）のような上市されている不織布と同様に、ゴアテックス（登録商標、潤工社、延伸微多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE））やエスポアル（登録商標、三井東圧化学）のような上市されている蒸気は透過するが、水は透過させないような防水シートと組み合わせることにより、防寒・防水服（登山用、スキー用等）に応用することができる。

【0069】⑥ テキスタイルの用途

本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むテキスタイルは、一般衣料用又は医療用衣料用の外衣、作業衣、手術着、ねまき、下着、肌着、裏地、帽子、マスク、包帯、三角巾、ソックス、婦人用ストッキング、婦人用ファウンデーション（ブラジャー、ショーツ等）、パンスト、タイツ、靴下、軍足、手袋、軍手、タオル、ガーゼ、手拭い、カーペット、マット、カーテン、壁紙、衣服芯材、自動車用内装材、マットレス、袋、風呂敷、寝具、布団綿、枕カバー、毛布、シーツ、防寒着用断熱材、レース、テープ、合成又は人工の人造皮革、合成又は人工の人造ファー、合成又は人工の人造スウェード、合成又は人工の人造レザー、網状パイプ等に好適に用いることができる。

【0070】本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むテキスタイルは、医療用又は衛生用に好適に用いることができる。例えば、外科手術用縫合糸、包帯、三角巾、絆創膏、タオル、使い捨てタオル、使い捨て濡れタオル、営業用ロールタオル、おしぼり、雑巾、ティッシュ、清浄用・消毒用ぬれティッシュ、あかちゃんのおしりふき用ぬれティッシュ、使い捨ておむつ、消毒綿、生理用・おりもの用ナプキン、生理用タンポン、アンダーパッド、手術用・出産用血液吸収用タンポ

$$\text{比粘度} (\eta_{sp}/c) = \ln(T_1/T_0) / C$$

(T_1 ; 25℃における脂肪族ポリエステルのクロロホルム溶液の落下時間 (秒))

(T_0 ; 25℃におけるクロロホルム液の落下時間 (秒))

【0077】② 熱安定性

ン、衛生用カバーストック材、滅菌バッグ、生ゴミ用ネット、ゴミ袋等に好適に用いることができる。

【0071】これら医療用又は衛生用の製品は、上記発泡体の場合と同様の方法により、滅菌、殺菌又は消毒のうえ、無菌包装をすることができる。また、上記発泡体の場合と同様の方法により、無菌状態及び／又はエンドトキシン・フリーの状態では製品を製造、包装することもできる。

【0072】本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を含むテキスタイルは、農業、漁業、林業、工業、建設土木業、運輸交通業を包含する一般産業用途及びレジャー、スポーツを包含するレクリエーション用途に好適に用いることができる。例えば、農業用寒冷紗、防虫防鳥網、ふるい、釣り糸、漁網、投網、延縄、オイル吸収材、網、ロープ、ザイル、セイル（帆布）、幌、ターボリン、タイコン、コンテナバッグ、産業用通い袋、セメント袋、肥料袋、濾過材、埋立工事用透水路、軟弱地盤補強用布、人工皮革、製紙用フェルト、フロッピーディスクの裏地、テント、土嚢用袋、植林用ネット、断熱材、防音材、遮光材、衝撃緩衝材、クッション材、結束材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材、ネット状パイプ、土木建築用水抜きパイプ等として好適に用いることができる。

【0073】上記衝撃緩衝材には、例えば、テレビやステレオ等の家庭電化製品の輸送時に使用するための緩衝材、コンピューター・プリンター・時計等の精密機械の輸送時に使用するための緩衝材、カメラ・眼鏡・顕微鏡・望遠鏡等の光学機械の輸送時に使用するための緩衝材、ガラス・陶磁器等の窯業製品の輸送時に使用するための緩衝材をも包含する。

【0074】

【実施例】以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細に説明する

【0075】また、この実施例に示す分子量 (η_{sp}/c) 及び熱安定性、保存安定性は、以下に示す方法で行った。

【0076】① 分子量 [比粘度 (η_{sp}/c)]

脂肪族ポリエステル樹脂組成物を約100mgを精秤し、クロロホルム20mlに溶解した後、0.45μmのメンブランフィルターを用い濾過した。得られた溶液の温度25℃、ウペローデ粘度計Aにて測定した落下時間 (T_1) を、数式 (1) に示す計算式にて算出した値を比粘度 η とした。

【式1】

(1)

脂肪族ポリエステル樹脂組成物のペレット (比粘度 η_{0sp}/c) を80℃/10hr乾燥した後、メルトフローインデックス測定装置にて230℃/5min加熱熔融してストランドを得た。得られたストランドの比粘度 (η_{1sp}/c) を測定し、数式 (2) に示す計算式

にて算出した値を分子量保持率(%)とした。

$$\text{分子量保持率}(\%) = [(\eta_{1sp}/c) / (\eta_{0sp}/c)] * 100$$

(2)

【0078】③ 保存安定性

脂肪族ポリエステル樹脂組成物より190℃/5min/10MPaの条件下で厚み100μmのフィルムを作製し、得られたフィルムを50℃/80%RHの条件下で5日間保存した。保存前後の分子量(比粘度 η_{sp}/c)を測定し、保持率を②の式に準じて算出した。

④ ASTM物性

ASTM物性は、ASTM D-790に準じて測定した。

【0079】〔製造例1〕〈ポリ-L-ラクタイドの製造〉

L-ラクタイド100重量部及びオクタン酸第一錫0.01部と、ラウリルアルコール0.03部を、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空中で2時間脱気した後窒素ガスで置換した。この混合物を窒素雰囲気下で攪拌しつつ200℃で3時間加熱した。温度をそのまま保ちながら、排気管及びガラス製受器を介して真空ポンプにより徐々に脱気し反応容器内を3mmHgまで減圧にした。脱気開始から1時間後、モノマーや低分子量揮発分の留出がなくなったので、容器内を窒素置換し、容器下部からポリマーをストランド状に抜き出してペレット化し、L-ラクタイドのホモポリマーを得た。収率は78%、分子量は、比粘度(η_{sp}/c)で1.65であった。

【0080】〔製造例2〕〈ポリ-L-乳酸の製造〉

Dean-Starkトラップを設置した100リットルの反応器に、90%L-乳酸10kgを150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応器に戻した。2時間後、反応器に戻す有機溶媒を46kgのモレキュラーシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応器に戻るようにして、150℃/35mmHgで40時間反応を行い、重量平均分子量14.6万のポリ乳酸の溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え、希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HCl 12kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、白色粉末のポリ乳酸6.1kg(収率85%)を得た。このポリ乳酸の分子量は、比粘度(η_{sp}/c)で1.60であった。

【0081】〔製造例3〕〈ポリブチレンサクシネート

〔式2〕

$$\text{分子量保持率}(\%) = [(\eta_{1sp}/c) / (\eta_{0sp}/c)] * 100$$

とポリ乳酸とのコポリマーの製造)

1, 4-ブタンジオール50.5gとコハク酸66.5gにジフェニルエーテル293.0g)金属錫2.02gを加え、130℃/140mmHgで7時間系外に水を留出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、Dean-Stark trapを取り付け、140℃/30mmHgで8時間共沸脱水を行いその後、モレキュラーシーブ3Aを40g充填した管を取り付け、留出した溶媒がモレキュラーシーブ管中を通して反応器に戻るようにし、130℃/17mmHgで49時間攪拌した。その反応マスを600mlのクロロホルムに溶かし、4リットルのアセトンに加え再沈した後、HClのイソプロピルアルコール(以下IPAと略す)溶液(HCl濃度0.7wt%)で0.5時間スラッシングし(3回)、IPAで洗浄してから減圧下60℃で6時間乾燥し、ポリブチレンサクシネート(以下PSBと略す)を得た。このポリマーの分子量は、比粘度(η_{sp}/c)で1.15であった。得られたポリブチレンサクシネート60.0gに、製造例2と同様な方法で得られたポリ乳酸140.0g(分子量は、比粘度(η_{sp}/c)で0.3)、ジフェニルエーテル800g)金属錫0.7gを混合し、再び130℃/17mmHgで20時間脱水縮合反応を行った。反応終了後、製造例2と同様に後処理を行い、ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー188g(収率94%)を得た。このポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマーの分子量は、比粘度(η_{sp}/c)で1.55であった。

【0082】〔製造例4〕〈ポリカプロン酸とポリ乳酸とのコポリマーの製造〉

乳酸のかわりに、6-ヒドロキシカプロン酸を用いた他は製造例2と同様な方法で反応を行った結果、ポリカプロン酸(重量平均分子量Mwは15.0万)を得た。次に得られたポリカプロン酸20.0gとポリ乳酸180.0g(重量平均分子量Mwは10.0万)を用い製造例3と同様な方法で行い、ポリカプロン酸とポリ乳酸とのコポリマーを得た。収率は92%、分子量は、比粘度(η_{sp}/c)で1.62であった。

【0083】〔製造例5〕〈ポリブチレンサクシネートの製造〉

1, 4-ブタンジオール50.5gとコハク酸66.5gにジフェニルエーテル293.0g)金属錫2.02gを加え、130℃/140mmHgで7時間系外に水を留出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、Dean-Stark trapを取り付け、140℃/30mmHgで8時間共沸脱水を行いその後、モレキュラーシーブ3Aを40g充填した管を取り付け、留出した溶媒がモレキュラーシーブ管中を通して反応器に戻る

るようにし、130℃/17mmHgで49時間攪拌した。その反応マスを600mlのクロロホルムに溶かし、4リットルのアセトンに加え再沈した後、HClのイソプロピルアルコール（以下IPAと略す）溶液（HCl濃度0.7wt%）で0.5時間スラッジングし（3回）、IPAで洗浄してから減圧下60℃で6時間乾燥し、ポリブチレンサクシネート（以下PSBと略す）を得た。このポリマーの分子量は、比粘度（ η_{sp}/c ）で1.50であった。

【0084】以下、実施例で使用したホスファイト系有機化合物（熱安定剤）は、以下のとおりである。

A；2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*tert*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト（アデカスタブHP-10；商品名、旭電化工業（株）製）。

B；トリ（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイト、（アデカスタブ2112；商品名、旭電化工業（株）製）。

C；トリス（モノニルフェニル）ホスファイト、（アデカスタブ1178；商品名、旭電化工業（株）製）。

D；ビス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジホスファイト、（アデカスタブPEP-24；商品名、旭電化工業（株）製）。

E；アデカスタブ PEP-4C（商品名、旭電化工業（株）製）。

F；アデカスタブ PEP-8（商品名、旭電化工業（株）製）。

G；ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3，5-ジブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（イルガノックス 1010；商品名、日本チバガイギー（株）製）。

H；トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（イルガノックス 245；商品名、日本チバ

ガイギー（株）製）。

I；1，6-ヘキサンジオール-ビス〔3-（3，5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（イルガノックス 259；商品名、日本チバガイギー（株）製）。

J；N，N'-ヘキサメチレンビス（3，5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド）（イルガノックス 1098；商品名、日本チバガイギー（株）製）。

K；イルガノックス 1425WL；商品名、日本チバガイギー（株）製）。

【0085】実施例1-1

製造例1で得られたポリマー100重量部に対し、熱安定剤として2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*tert*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト（アデカスタブHP-10；商品名、旭電化工業（株）製）0.1重量部を混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化し、得られたペレットを80℃/8時間乾燥した。この時のペレットの分子量（ η_{sp}/c ）は1.64、ペレット中の水分含有量は300ppm以下であった。このペレットを、230℃に設定したメルトフローインデックスに装入し5min後のストランドを取り出した。得られたストランドの分子量（ η_{sp}/c ）は1.63、分子量保持率は99.4%であった。又、上記ペレットの保存安定性を測定した結果、分子量保持率は94%であった。

【0086】実施例1-2～1-5

ポリマー及び熱安定剤の種類と量を変えた他は、実施例1-1と同様な方法で行った。得られたペレットの熱安定性（230℃/5min後の分子量保持率（%））、保存安定性（分子量保持率）を表1に示す。

【0087】

【表1】

表 1

			実施例				
			1	2	3	4	5
樹脂組成	脂肪族 ポリエステル	種類	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5
		量 (部)	100	100	100	100	100
	熱安定剤	種類	A	A	A	A	A
		量 (部)	0.1	0.3	0.1	0.1	0.2
評価結果	熱安定性	分子量保持率 (%)	96.3	98.7	96.1	95.6	97.3
	保存安定性	分子量保持率 (%)	97.5	98.3	97.2	97.5	96.8

			実施例				
			6	7	8	9	10
樹脂組成	脂肪族 ポリエステル	種類	製造例 2	製造例 2	製造例 2	製造例 2	製造例 2
		量 (部)	100	100	100	100	100
	熱安定剤	種類	B	C	D	E	F
		量 (部)	0.1	0.5	0.1	0.5	0.2
評価結果	熱安定性	分子量保持率 (%)	96.3	98.7	96.1	95.6	97.3
	保存安定性	分子量保持率 (%)	98.7	98.4	92.0	92.2	92.1

【0088】 比較例 1-1~1-5

保存安定性 (分子量保持率) を表 2~表 3 に示す。

ポリマー及び熱安定剤の種類と量を変えた他は、実施例 1-1 と同様な方法で行った。得られたペレットの熱安定性 (230℃/5min 後の分子量保持率 (%))、

【0089】

【表 2】

表 2

			比較例				
			1	2	3	4	5
樹脂組成	製造例 1	製造例 2	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5
	100	100	100	100	100	100	100
熱安定剤	種類		—	—	—	—	—
	量 (部)		—	—	—	—	—
評価結果	熱安定性	分子量保持率 (%)	85.4	86.1	85.3	83.6	82.1
	保存安定性	分子量保持率 (%)	97.7	97.6	97.1	97.4	96.1

【0090】

【表 3】

表 3

			比較例				
			6	7	8	9	10
樹脂組成	製造例 1	製造例 2	製造例 1	製造例 1	製造例 2	製造例 2	製造例 2
	100	100	100	100	100	100	100
	熱安定剤	種類	G	H	I	J	K
		量 (部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評価結果	熱安定性	分子量保持率 (%)	86.6	84.6	83.4	88.1	69.5
	保存安定性	分子量保持率 (%)	84.3	87.1	86.3	83.9	68.2

【0091】 実施例 2-1 (射出成形)

製造例 1 で得られたポリマー 100 重量部に対し、熱安定剤として A を 0.1 重量部を混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化した。得られたペレットを 80℃/8 時間乾燥した。この時のペレットの分子量 (η) は、1.63、ペレット中の水分含有量は、300 ppm 以下であった。このペレットを除湿乾燥機を付した射出成形機にて温度 190℃において射出成形し成形物 a を得た。成形物 a の分子量 (η_{sp}/c) は 1.59、分子量保持率は 97.5% であった。又、得られた成形物 a の ASTM 物性は、曲げ強度 = 100 MP

a、曲げ弾性率は 3700 MPa であった。次に、得られた成形物を粉碎機にて粉碎し、得られた粉碎物を乾燥機にて乾燥した後、再びペレット化、乾燥した。このペレットを再び除湿乾燥機を付した射出成形機にて温度 190℃において射出成形し成形物を得た。この操作を 2 回繰り返し成形物 b を得た。得られた成形物 b の分子量 (η_{sp}/c) は 1.52 であった。又、得られた成形物 b の ASTM 物性は、曲げ強度 = 98 MPa、曲げ弾性率は 3700 MPa であった。結果を表 4 に示す。

【0092】

【表 4】

表 4

			実施例 2			比較例		
			-1	-2	-3	-2	-1	
樹脂組成	脂肪族 ポリエステル	種類	製造例 1	製造例 2	製造例 2	製造例 2	製造例 2	
		量(部)	100	100	100	100	100	
	熱安定剤	種類	A	B	C	G	—	
		量 (部)	0.1	0.1	0.1	0.1	—	
評価結果	ペレット	分子量 (η_{sp}/c)	1.63	1.57	1.56	1.46	1.49	
		分子量保持率 (%)	98.8	98.1	97.5	91.5	93.1	
	成形物 a	分子量 (η_{sp}/c)	1.61	1.55	1.53	1.33	1.40	
			分子量保持率 (%)	98.8	98.7	98.0	91.1	93.9
		ASTM物性	曲げ強度 (MPa)	100	99	99	88	99
			曲げ弾性率 (MPa)	3700	3700	3700	3500	3700
	成形物 b	分子量 (η_{sp}/c)	1.55	1.50	1.49	1.23	1.25	
		ASTM物性	曲げ強度 (MPa)	98	98	97	50	56
			曲げ弾性率 (MPa)	3700	3700	3600	2900	3300

【0093】実施例 2-2~2-3 及び比較例 2-1、2 (射出成形)
 ポリマー及び熱安定剤の種類と量を変えた他は、実施例 2-1 と同様な方法で行った。得られたペレットの分子量 (η_{sp}/c) と分子量保持率 (%)、成形物 a、b の分子量 (η_{sp}/c) と分子量保持率 (%)、成形物 a、b の ASTM 物性を表 4 に示す。

【0094】実施例 3 (紡糸 (マルチフィラメント) 成形)

製造例 2 で得られたポリマー 100 重量部に対し、熱安定剤として B 0.1 重量部を混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化し。得られたペレットを 80℃/8 時間乾燥した。この時のペレットの分子量 (η_{sp}/c) は、1.58、ペレット中の水分含有量は、300ppm 以下であった。このペレットを除湿乾燥機を付した乾式紡糸機を用い、孔径 0.2mm、孔数 20 個を有するダイスにて温度 230℃にて紡糸し半延伸糸を得た。成形中の成形性は、糸切れすることなく良好に紡糸できた。得られた糸を 70~80℃の温度で延伸し、130~140℃の温度で熱固定した。得られた繊維は、糸径 5d、強度 4.9g/d、分子量 (η_{sp}/c) は 1.56、分子量保持率は 98.7% であった。

【0095】比較例 3 (紡糸 (マルチフィラメント) 成形)
 熱安定剤を添加しなかった他は、実施例 3 と同様な方法

で行いペレットを得、ダイス温度 230℃にて紡糸した。成形中の紡糸性は、時々糸切れを発生し、良好には紡糸できなかった。得られた繊維は、糸径 5 d、強度 4.6 g/d、分子量 (η_{sp}/c) は 1.41、分子量保持率は 89.2%であった。

【0096】実施例 4 (紙ラミネーション成形)

調整例 2 で得られたポリマー 100 重量部に対し、熱安定剤 C0.1 重量部を混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化し、80℃/8 時間乾燥した。この時のペレットの分子量 (η_{sp}/c) は 1.59、ペレット中の水分含有量は、300 ppm 以下であった。このペレットを用い、除湿乾燥機を付し、幅 1300 mm、リップ幅 0.8 mm の T ダイが装着された押出機を用いて 235℃において、混練、熔融し、巻取り速度 80 m/min でクラフト紙 (目付け 75 g/m²) 上へ押出した。この時の製膜性は、膜切れすることなく、良

好であった。得られた成形物の樹脂層の厚みは 20 μ m であった。得られた紙ラミ品の樹脂成分の分子量 (η_{sp}/c) は 1.54、分子量保持率は 97.9%であった。

【0097】比較例 4 (紙ラミネーション成形)

熱安定剤を用いない他は、実施例 4 と同様な方法で行ないペレットを得、ダイス温度 235℃にて押出した。この時の製膜性は、時々膜切れを起こし、良好には成形できなかった。得られた紙ラミ品の樹脂成分の分子量 (η_{sp}/c) は 1.37、分子量保持率は 86.2%であった。

【0098】

【発明の効果】本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、加熱熔融時の熱安定性に優れ、種々の成形加工時の樹脂劣化が実質上なく、安定で成形加工性に優れた、樹脂組成物である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号
C08K 5/524	
D01F 6/62	305
D04H 1/54	

(72)発明者 北原 泰広
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

F I	テーマコード (参考)
C08K 5/524	
D01F 6/62	305
D04H 1/54	

F ターム (参考) 4F071 AA44 AA81 AA89 AC15 AF45
BB07 BC01 BC02 BC07
4F100 AB10B AB33B AH01A AK41A
AL05A BA02 DG10B EJ37A
JA07A JA11A JC00 JJ03
JJ10A JK06 JK13 JK17
JL01 JL11 YY00A
4J002 CF031 CF181 EW066 FD020
GG00
4L035 AA02 BB31 BB89 CC02 DD14
EE01 EE08 EE20 FF05 HH01
JJ25 KK05
4L047 AA21 AA26 AA29 AB03 CA06
CA07 CB01 CB04 CC01